

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-262640

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl.

B01D 63/02

B01D 65/02

B01D 69/08

C02F 1/44

(21)Application number : 10-065954

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22) Date of filing : 16.03.1998

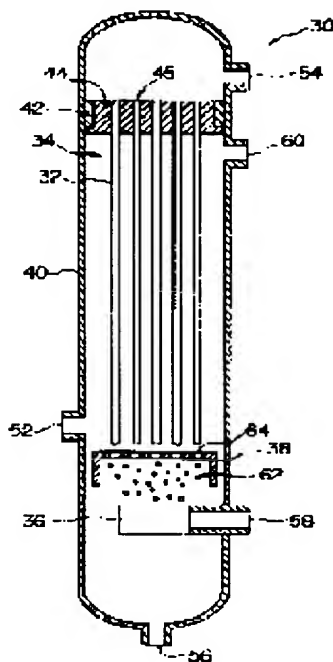
(72)Inventor : YOSHIDA TAKESHI
KOBAYASHI MASUMI

(54) HOLLOW FIBER MEMBRANE MODULE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hollow fiber membrane module which has high fractional performance and is good in mechanical strength and is hardly clogged, and in which while long life is kept, sufficient permeated quantity of water is secured even with compact equipment to improve a filtered flow rate and to lessen a differential pressure rise, and which excels in durability.

SOLUTION: This hollow fiber membrane module 30 is provided with an element 34 in which plural knitting cloths 32 each consisting of a hollow fiber membrane are arranged along one direction and at least one end of the hollow fiber membrane is fixed by a fixing member 44 keeping its open state, a housing body 40 for housing the element, a gas supply member 36 for supplying gas into the housing body, and a gas dispersing body 38 for dispersing and leading gas from the gas supply member. In this case, as the hollow fiber membrane, a composite hollow fiber membrane is used in which three or more layers of membranes of three-dimensional mesh structure having plural fine pores are laminated and as an intermediate layer positioned between an outermost layer and an innermost layer of the membrane, a dense layer the average pore diameter of whose fine pores is smaller than the average pore diameter of the fine pores of the outermost and innermost layers is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-262640

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl.⁸
 B 0 1 D 63/02
 65/02
 69/08
 C 0 2 F 1/44

識別記号

5 2 0

F I

B 0 1 D 63/02
 65/02
 69/08
 C 0 2 F 1/44

5 2 0

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-65954

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月16日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目 6 番41号

(72) 発明者 吉田 武史

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番60号
 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 小林 真澄

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番60号
 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

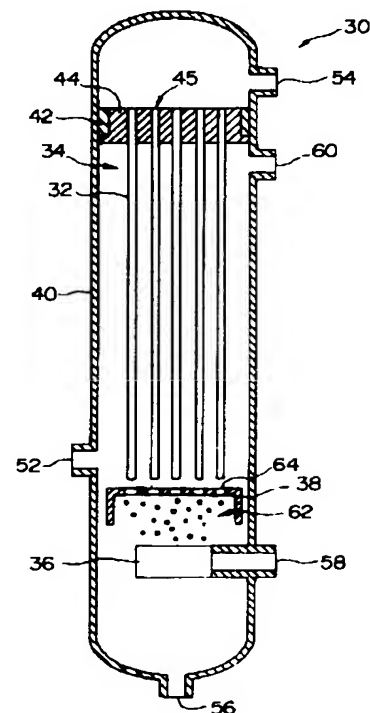
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外 9 名)

(54) 【発明の名称】 中空糸膜モジュール

(57) 【要約】

【課題】 高い分画性能で、かつ機械的強度も良好で、目詰まりしにくく高寿命を維持しつつ、小型でも十分な透水量が確保でき、より濾過流量を向上させ、差圧上昇の少ない耐久性に優れた中空糸膜モジュール。

【解決手段】 中空糸膜からなる複数の編織物 3 2 が一方向に沿って配列し、中空糸膜の少なくとも一端が開口状態を保って固定部材 4 4 で固定されたエレメント 3 4 と、エレメントを収容する収容体 4 0 と、収容体内に気体を供給する給気部材 3 6 と、給気部材からの気体を分散誘導する気体分散体 3 8 とを備えた中空糸膜モジュール 3 0 であって、中空糸膜が、微細孔を複数有する三次元網目構造の膜が 3 層以上積層し、最外層と最内層の間に位置する中間層として、微細孔の平均孔径が最外層及び最内層の微細孔の平均孔径より小さい緻密層を有した複合化中空糸膜である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 中空糸膜からなる複数の編織物が一方方向に沿って配列し、該中空糸膜の少なくとも一端が開口状態を保って固定部材で固定されたエレメントと、該エレメントを収容する収容体と、該収容体内に気体を供給する給気部材と、該給気部材からの気体を分散誘導する気体分散体とを備えた中空糸膜モジュールであって、前記中空糸膜が、微細孔を複数有する三次元網目構造の膜が3層以上積層し、最外層と最内層の間に位置する中間層として、微細孔の平均孔径が最外層および最内層の微細孔の平均孔径よりも小さい緻密層を有した複合化中空糸膜であることを特徴とする中空糸膜モジュール。

【請求項2】 前記複合化中空糸膜の微細孔が、スタックドラメラと、該スタックドラメラと結合したマイクロフィブリルにより形成されたものであり、最外層および最内層の各厚さは20～50 μm の範囲内にあり、緻密層は各最外層および最内層よりも薄く、複合化中空糸膜全体としての空孔率が75vol%以上であることを特徴とする請求項1記載の中空糸膜モジュール。

【請求項3】 前記複合化中空糸膜に、該複合化中空糸膜に対して3～30重量%の親水性共重合体からなる被覆層が形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の中空糸膜モジュール。

【請求項4】 前記緻密層の微細孔のマイクロフィブリル束間の平均距離Daと、支持層の微細孔のマイクロフィブリル束間の平均距離Dbとが次式を満足することを特徴とする請求項3記載の中空糸膜モジュール。

$$1.3 \leq Db/Da \leq 4.0$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、浄水場での浄水処理、河川水湖沼水の濾過、工業用水の濾過、排水処理、海水の淡水化の前処理等の汚濁性の高い液体を濾過に好適な中空糸膜モジュールに関する。

【0002】

【従来の技術】 中空糸膜モジュールは、無菌水、高純度水、飲料水の製造や、空気浄化といった精密濾過の分野に用いられる他、下水処理場における二次処理、三次処理や、浄化槽における固液分離等の高汚濁性水処理の分野にも適用されている。高汚濁性水処理においては、中空糸膜モジュールは、濾過時における目詰まりが大きいため、一定時間濾過後、中空糸膜モジュール底部より空気を送って中空糸膜を振動させて膜表面を洗浄したり、濾過方向とは逆方向に通水する逆洗等の膜洗浄が繰り返されている。しかし、従来の精密濾過に用いられる円柱状や同心円状に中空糸膜製編織物を集束して配置した中空糸膜モジュールを高汚濁性水処理に用いた場合は、処理時間の経過に伴い膜表面に付着した有機物等の堆積物により中空糸膜同士が固着してしまい、中空糸膜モジュール内の中空糸膜の有効面積が減少し、濾過流量

の急激な低下が生じ、また、定期的に膜洗浄しても膜機能が容易には回復せず濾過効率の著しい低下が生じる。

【0003】 この有効面積の減少と洗浄効率の低下の解決策として、中空糸膜製編織物をシート状に広げた状態でその一端または両端の中空糸膜を開口状態に保って枠に固定した矩形状の平型中空糸膜モジュールが提案され、この中空糸膜モジュールを適切な間隔に配置することにより膜表面の洗浄が容易となり、濾過効率の低下をおさえることができる。しかし、平型中空糸膜モジュールを用いて円筒状容器に収納すると、中空糸膜以外の部分の占める比率が高くなるため容積効率が悪くなり、角形容器に収納するときには耐圧構造を得るために補強部材を必要とする等により高コストとなる。

【0004】 これらの課題を解決するため、複数の平型中空糸膜製編織物を平行に積層したり、ジグザグ状に折り畳んで中空糸膜モジュール内に収納し、給気部材から供給した空気によりスクラビングを行うことによって、長期に渡り高い濾過機能を維持することができる中空糸膜モジュールが、特開平5-261254号公報や、特願平7-325274号に提案されている。さらに、特願平9-199041号には、供給された空気の偏流や複数の空気泡が上昇中に大きな泡となり、中空糸膜の全表面が洗浄不足となり、濾過機能の回復が不十分となる不具合に対しては、円筒状容器に収納された平型中空糸膜モジュールにおいて、スクラビング用空気を中空糸膜製編織物間に確実に供給することにより均一で効率的な洗浄を行うことで、長期に渡り高い濾過機能を維持し、かつ濾過機能の回復が容易な中空糸膜モジュールが提案されている。このタイプの中空糸膜モジュールは、その使用時に水中にある汚濁物質により中空糸膜同士が固着一体化しにくく、かつ中空糸膜の膜面洗浄が濾過と並行して効率よく実施でき、濾過機能の低下が生じにくい。

【0005】 しかしながら、中空糸膜モジュールの中空糸膜の膜面積を大きくすることが難しく、透水量の大きな中空糸膜モジュールとすることが難しいという難点があった。透水量を増加させた中空糸膜モジュールとするには、細孔孔径の大きな中空糸膜を用いればよいが、汚濁物の濾過効率が低下するという難点がある。また、中空糸膜の膜厚のより薄いものを用いることにより透水量の大きな中空糸膜モジュールとすることはできるが、その場合には中空糸膜の機械的強度が不足する傾向となる。そのため、多量の液体を処理するためには、中空糸膜モジュールを多数使用することが必要であった。

【0006】 そこで、特開平9-234352号公報には、孔径の異なる微多孔質層を少なくとも二層有するポリオレフィン製微多孔質中空糸膜を用いた中空糸膜モジュールであって、所定の粒径の粒子を分離できる微孔を有する多孔質膜に、それより所定比だけ大きな微孔を有する微多孔質膜が接合された複合微多孔質中空糸膜の構

成とすることにより、膜厚を増大することなく強度が十分であり、かつ透水量を大幅に改善し得た複合多孔質中空糸膜が製造できることが開示されている。つまり、複合膜の補強機能層の大孔径化により、同分画性能の中空糸膜（均一膜）に比べ、分画性能を保ちつつ高い透水量を得、耐久性を向上できる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】近年、中空糸膜モジュールは、高純度の工業用水、超純水、浄水器等の飲料水をはじめ無菌水等の製造等の水濾過や液体濾過、気体濾過のフィルター、更には、上下排水等のSS（浮遊懸濁物質）をはじめとする固液分離等に利用されている。また、浄水用途では、浄水場の浄化処理において、従来法である急速濾過法（凝集沈殿＋砂濾過）では十分に除去できない、耐塩素性を有する病原性原虫「クリプトスポリジウム」の除去対策として、よりコンパクト化、無人化、水質安定性の向上等の利点からも浄水処理用の膜モジュールが注目されている。膜モジュールには、微粒子や細菌等を濾別除去する分画性能を維持しつつ、更に高流量による濾過処理性能を有し、より差圧上昇、透水量低下の抑制、小型化、高寿命化、高い耐久性等が強く要望されている。そのためには、細菌の完全捕捉等目的とする分画性能を維持しつつ、膜の透水性能をより向上させることで、高流量の濾過を可能とし、モジュール内に収納する膜の量を減少させコンパクト化すること、通水濾過に対し目詰りにくい高寿命な膜構造を有すること、濾過処理の実用圧力範囲において耐圧性を有すること等の特性を兼ね備えた膜素材が求められており、上述した特開平9-234352号公報に記載の技術であっても、高透水量化、コンパクト化等は必ずしも十分ではない。

【0008】本発明は前記課題を解決するためになされたもので、細菌の完全捕捉等が可能な高い分画性能で、かつ機械的強度も良好で、目詰まりしにくい高寿命を維持しつつ、小型でも十分な透水量が確保でき、より濾過流量を向上させ、差圧上昇の少ない耐久性に優れた高性能な中空糸膜モジュールを提供することにある。さらには、汚濁水の濾過に使用しても、モジュール内の中空糸膜の膜面洗浄が濾過と並行して効率よく実施でき、濾過特性回復の高い中空糸膜モジュールを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、高分画で、かつ機械的強度も良好で、目詰まりしにくい高寿命を維持しつつ、より濾過流量を向上させた高性能な中空糸膜モジュールについて鋭意検討した結果、その用いる中空糸膜として、所定の粒径の粒子を分離できる微孔を有する多孔質膜に、それより所定比だけ大きな微孔を有する微多孔質膜が接合された複合微多孔質中空糸膜の構成とすることで、膜厚の拡大にかかわらず膜の透水量の

低下の少ない複合多孔質中空糸膜が得られると共に、更に、複合多孔質中空糸膜内の分離機能を担う緻密層の位置を考慮し、緻密層位置を中間層にすることにより、耐目詰まり性に優れる性能を維持しつつ、均一膜はもとより緻密層内層化複合中空糸膜と比較しても、より透水量が増大する中空糸膜モジュールとなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明の中空糸膜モジュールは、中空糸膜からなる複数の編織物が一方向に沿って配列し、該中空糸膜の少なくとも一端が開口状態を保って固定部材で固定されたエレメントと、該エレメントを収容する収容体と、該収容体内に気体を供給する給気部材と、該給気部材からの気体を分散誘導する気体分散体とを備えた中空糸膜モジュールであって、中空糸膜が、微細孔を複数有する三次元網目構造の膜が3層以上積層し、最外層と最内層の間に位置する中間層として、微細孔の平均孔径が最外層および最内層の微細孔の平均孔径よりも小さい緻密層を有した複合化中空糸膜であることを特徴とするものである。ここで、複合化中空糸膜の微細孔は、スタックドラメラと、該スタックドラメラと結合したマイクロフィブリルにより形成されたものであり、最外層および最内層の各厚さは20～50μmの範囲内にあり、緻密層は各最外層および最内層よりも薄く、複合化中空糸膜全体としての空隙率が75vol%以上であるものが望ましい。

【0011】また、複合化中空糸膜には、複合化中空糸膜に対して3～30重量%の親水性共重合体からなる被覆層が形成されているものが望ましい。さらに、緻密層の微細孔のマイクロフィブリル束間の平均距離Daと、支持層の微細孔のマイクロフィブリル束間の平均距離Dbとが、次式を満足することが望ましい。

$$1.3 \leq Db/Da \leq 4.0$$

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の中空糸膜モジュールを図面を参照し、より詳細に説明する。本発明の中空糸膜モジュールの一例である図1に示す中空糸膜モジュール30では、中空糸膜からなる編織物32を備えたエレメント34と、このエレメント34の下方に設けられた給気部材36と、その給気部材36とエレメント34の間に配備された気体分散体38と、これらが収容する収容体40とを備えて概略構成されている。

【0013】収容体40は、エレメント34等を収容するもので、図示例のものでは、円筒状のものである。収容体40の材料は、原水の高汚濁性水に対する耐食性を有し、処理時の圧力に耐え得るものであれば特に制限はないが、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等の合成樹脂、ステンレススチール等の金属が好適である。この収容体40には、処理原水供給口52、処理水出口54、堆積物排出口56、気体供給口58、気体排出口60が形成されている。収容体40は、

適宜部位で分離可能な構造としてもよい。収容体40の形状は円筒状のものに限られず、中空糸膜モジュールが設置される状態に適合させて種々の形状が採り得る。

【0014】収容体40内に配備されるエレメント34は、例えば、図5に示すようなもので、環状の支持部材42に、中空糸膜からなる編織物32が固定部材44により複数枚配列して固定されたものである。支持部材42は、必要に応じて、筒状、代表的には円筒状の形状を有するが、矩形等の断面形状のものでもよく、収容体40の内側形状に適合した形状が選択される。その材質としては機械的強度や耐久性を有するものであればよく、例えばポリカーボネート、ポリスルホン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ABS樹脂、変性PPE樹脂、ステンレス等が用い得る。使用後に焼却処理が必要な場合には、燃焼により有毒ガスを出さずに完全燃焼させることのできる炭化水素系の樹脂を材質とするのが好ましい。また、特に支持部材42を設けず、固定部材44で中空糸膜からなる編織物32を収容体40の内部に直接配備させて、収容体40とエレメントとを一体構造のものとしてもよい。但し、エレメントを収容体40に着脱可能に配備できるように配備することで、エレメントの交換を容易に行なうことができる。

【0015】中空糸膜からなる編織物32は、後述する中空糸膜が、経糸及び緯糸の少なくとも一方に配され、中空糸膜の機能が保持されるならば、どのような編成方法、織成方法によって形成されたものでもよい。例えば、図6に示されるように、中空糸膜からなる緯糸46と、糸部材からなる経糸48とからなる編地（織物でもよい）が適用される。糸部材としては通常の編物や織物の経糸に用いられるものを用いることができるが、編地の製造時や取扱い時に中空糸膜を傷めないために、硬くないものが好ましく、例えば、マルチフィラメント、紡績糸又は加工糸等を用いるのが好ましい。編地の作製方法としては、周知の方法、例えば、特開昭62-57965号公報、特開平1-266258号公報に開示されている方法が適用できる。各編織物32は、このシート状の編地を適当な長さに切断したものを1枚で用いるか、あるいは数枚積層したものをを用いることができる。なお、ここでいう編地の積層には、編地を切断せずに適当な長さに折り畳み重ねたものも含めて意味する。編地の経糸は一般には緯糸である中空糸の両端部近傍にのみ存在するが、任意の一定間隔で緯糸の中程に経糸50を設けてもよい。中程に経糸50を設けることで、水流やバブリングにより中空糸膜を洗浄した際にも、中空糸の均一分散を良好に維持できる。また、中空糸膜編地を用いても編地から経糸を完全に除去することも可能である。すなわち、経糸が固定部材44内に含有されたり、中空糸膜の開口端形成の際に固定部材44の除去部分とともに切り落してもよい。

【0016】図1、5に示す例の編織物32は、その編

織物の一边を、支持部材42中に挿入し、液状樹脂が硬化した固定部材44で固定する。即ち、編織物32の中空糸膜の開口端部が閉塞しないように支持部材42内の開口部分に液状の固定部材を充填し、これを硬化させ、中空糸膜を固定し、硬化した後、不要な部分を除去して中空糸膜を固定すれば良い。同時に、固定部材44は、支持部材42の開口部分を封止する。固定部材44としては、例えばエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン等を用いることができる。こうして中空糸膜からなる編織物32が支持部材42に固定されたエレメントにおいては、その中空糸膜の開口部分が集水部45となる。

【0017】エレメントの一端側でのみ中空糸膜を支持するもの場合は、中空糸膜製編織物32をU字状に折り曲げ、中空糸膜の両端部をその開口状態を保って支持部材42に固定するか、または、平板状の中空糸膜製編織物32の一端側のみを支持部材42に固定し、他端側をヒートシールや樹脂等を接着させる等して封止し、中空糸膜内に取り入れられた濾液が集水部45にのみ送給されるようにする。後述するように、エレメントの両端側で中空糸膜を支持するものであれば、集水部が両側に設けられるので、このような封止処理は不要である。1つのエレメント34に対しては、通常、複数枚の編織物が、一方向に沿って（図1では上下方向に）、配列して設けられる。中空糸膜製編織物32の配列間隔は、中空糸膜の利用効率、洗浄性、容積効率の点から好ましくは3～50mm、より好ましくは5～20mmである。

【0018】この中空糸膜モジュール30においては、収容体40内の下部に、気体供給口58と接続した給気部材36が設けられている。気体供給口58には、コンプレッサ等が接続し、給気部材36からは泡状の気体が発散される。発散される気体としては、一般の空気その他、窒素ガス等の不活性ガスを用いることができる。さらに、この給気部材36とエレメント34の間には、気体分散体38が配備される。気体分散体14は給気部材36から発散された気体を分散して中空糸膜からなる編織物32に誘導するもので、通気孔が穿設された平板状のものでも良いが、図示例の気体分散体38のように、エアホール部62を形成し、給気部材36からの気体を一旦、滞留させた後に分散させた方が、エアーを膜表面に均一に分散して散気することができるので好ましい。

【0019】気体分散体14に穿設される通気孔64は、気体を中空糸膜に分散して誘導できるものであれば特に限られるものではなく、例えば、図7に示すようなスリット状の通気孔64の他、図8に示すような小円形状の通気孔66などでもよく、それらのスリット巾や口径は、使用する中空糸膜製編織物32、原水性状、運転状況、使用気体量等から適宜決定されるが、0.1～10mmが好ましく、0.5～3mmであればより好まし

い。気体分散体38の材料は、原水の高汚濁性水に対する耐食性を有するものであれば特に制限はないが、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等の合成樹脂、ステンレススチール等の金属、セラミック等が好適である。

【0020】また、気体分散体38は、図1に示すように、中空糸膜製編織物32の下端よりも下方に配備させること、他、図2に示すように、通気孔64に中空糸膜製編織物32の下部が挿入するように配備させてもよい。このようなものであると、中空糸膜製編織物32に気体を確実に誘導できる上に、中空糸膜製編織物32の不要な振れや変動を抑制することができ、中空糸膜製編織物32の均等に分散された配置を保持しやすく、相互の固着一体化等を防止でき、濾過性能を維持できる上に、エアースクラビング処理による清浄効率も高くなる。

【0021】この中空糸膜モジュール30においては、処理原水が処理原水供給口52から収容体40内に圧入され、エレメント34に複数配列された中空糸膜製編織物32の中空糸膜にて加圧濾過され、濾過処理水が各中空糸膜内を通して集水部45を経て処理水出口54から排出される。一般に、中空糸膜モジュールを用いた高汚濁水の濾過では、膜面に多くのSSや有機物が堆積する。そのために、膜面を水流やエアースクラビング、振動、超音波処理等により堆積物を剥離させ洗浄する必要がある。洗浄を行わない場合には膜面に堆積した有機物が膜の閉塞の原因となり濾過寿命の低下を招く。具体的な洗浄方法としては、シート状の膜面に平行に水流を流すいわゆるクロスフロー濾過、膜モジュール浸漬槽にポンプ又はモーター等で水流を発生させる方法、エアの上昇流を利用したバブリング法、モジュール自身を振動させる方法、被処理水を超音波により振動させる方法等が挙げられる。

【0022】本発明の中空糸膜モジュールは、これらの膜面洗浄を濾過と並行して実施するのに適している。すなわち、気体供給口58を経由して送給された空気などの気体が給気部材36から発散され、気体分散体38を通過して気泡状となって均一に中空糸膜製編織物32に誘導され、中空糸膜製編織物32をスクラビングし、中空糸膜の膜面洗浄を行い、その後、気体排出口60から排出される。スクラビングにより中空糸膜面から剥離された有機物等の堆積物は、収容体40の下部に沈殿し、堆積物排出口56から適宜取り出される。このような膜面の洗浄は、膜面の閉塞の進行具合に応じて、連続的に行ってもよいし断続的に行ってもよい。また、本発明の中空糸膜モジュールを用いるに際して濾過と並行実施される膜面洗浄以外の機能回復処理方法としては、通常の場合と同様、逆洗法が簡便に実施できる。また、超音波等を使用する方法もモジュールの物理的形態に起因して効率的に実施できる。

【0023】エレメントは、中空糸膜製編織物の両端を固定したものも適用することができる。例えば、図3に示す中空糸膜モジュール68では、そのエレメント70の中空糸膜製編織物32は、上端において、固定部材44により支持部材42に固定され、下端において、固定部材72により支持部材78に固定されている。この支持部材78は容器状のもので、上部に気体分散体39が取り付けられ、下端に穿設された孔に、処理水出口74と接続した排液管76が接続されている。そして、その気体分散体39に穿設された通気孔64を中空糸膜製編織物32が貫通して配備されている。また、支持部材78の固定部材72よりも上部には、気体供給口58に接続した給気部材37が接続されている。この中空糸膜モジュール68においては、処理原水供給口52から収容体52内に導入された処理原水は各中空糸膜製編織物にて濾過され、その濾過水は中空糸膜内を通して、一部は上端の集水部45を経て処理水出口54から排出され、その他は下端の集水部45から排液管76を通して処理水出口74から排出される。処理水出口54から排出された処理水と処理水出口74から排出された処理水は必要に応じて合流されて次工程に送られる。また、気体供給口58からの気体は給気部材37を経て中空糸膜製編織物32に接触し、かつ、気体分散体39を通過して気泡状となって均一に中空糸膜製編織物32に誘導され、中空糸膜製編織物32をスクラビングし、中空糸膜の膜面洗浄を行い、その後、気体排出口60から排出される。

【0024】また、図4に示すような中空糸膜モジュール80であってもよい。この中空糸膜モジュール80においては、上述した中空糸膜モジュール68と異なり、下部の支持部材79内の集水部と、上部の固定部材44上の集水部とを接続する処理水移送管82が設けられている。さらに、収容体40の上方に形成された気体供給口58に、下部の支持部材79内と接続した気体移送管84が接続している。この中空糸膜モジュール80においては、加圧濾過された後の中空糸膜製編織物32の下端からの濾液は支持部材79内から処理水移送管82を通して上方に送られ、収容体40の上部にて、中空糸膜製編織物32の上部の集水部での濾過水と合流し、処理水出口54から排出される。また、気体供給口58から送られた気体は気体移送管84を通して下部の支持部材79に送給された後、エアースクラビング処理に供される。処理水移送管82や気体移送管84はエレメントと一体化した構造とすることもできる。

【0025】このような図3、4に示されるような、中空糸膜製編織物32の両端が固定部材で固定されている中空糸膜モジュールは、汚濁水の処理効率が高く、エアースクラビングによる処理効率も高いという特徴を有する。本発明の中空糸膜モジュールを用いて濾過を実施するにあたっては、エレメントを被処理水に浸漬し中空

糸膜を透過した処理水を回収する中空糸膜内部側を吸引する吸引濾過法も採用可能ではあるが、エレメントを収容体内に配設して、被処理水を加圧して中空糸膜を透過させるいわゆる加圧濾過法を採用することの方が、高流量処理ができて好ましい。

【0026】本発明の中空糸膜モジュールは、その中空糸膜に大きな特徴がある。本発明の中空糸膜モジュールでは、微細孔を複数有する三次元網目構造の膜が3層以上積層した構成で、最外層と最内層の間に位置する中間層として、微細孔の平均孔径が最外層および最内層の微細孔の平均孔径よりも小さい緻密層を有した複合化中空糸膜を用いるものである。この複合化中空糸膜は、内径が50～5000 μm の範囲であることが好ましい。内径が50 μm 未満では中空糸膜内部の圧力損失が大きくなり、実用上好ましくない。また、5000 μm より大きい場合には、中空糸膜の集積度が低下するため、単位容積当りの透水能は著しく低下する。全膜厚は5～500 μm であることが好ましく、より好ましくは30～200 μm の範囲である。全膜厚が5 μm 未満では機械的強度が弱く、中空糸の偏平化変形が生ずる。また、200 μm より大きい場合には、高い透水性が得られにくくなる。

【0027】本発明における複合化中空糸膜は、最も内側に位置する最内層と、最も外側に位置する最外層と、それらの間に位置する中間層とからなる。中間層が1層であれば全部で3層構成となり、中間層が2層以上であれば4層以上の構成となる。本発明においては、最内層および最外層が共に主として補強機能を担う支持層であり、中間層として主として分離機能を担う緻密層を有することを必須とする。したがって、中間層が1層であれば、図9に示すように、複合化中空糸膜10は最外層12と最内層14と緻密層16の3層構成となる。緻密層が、最内層ではなく、より外側の中間層に位置することにより、中空糸膜という形態から緻密層部の膜面積を稼ぐことができる。その為、フラックス律速が緻密層という前提では、更なるフラックス（濾過流量）アップが可能となる。但し、緻密層を最外層にすると、耐目詰まり性能が低下する為、緻密層位置は中間層となる。また、緻密層が中間層として支持層によって挟まれた多層構造であるので、OUT→IN濾過（中空糸膜の外表面から内層方向への濾過）であっても、また逆に、内側から外側方向へ向けて濾過通水しても、微細孔の孔径が大きな層から小さな層へ向けて通水することになり、両方向からの濾過に対しても、耐目詰まり性に優れ、高寿命化を図ることができる。中空糸膜モジュールの濾過運転を長期間にわたり実施し、あるいは何らかの原因で（原水組成が急に変化した等）差圧が上昇した場合、薬品洗浄等の逆通液を実施し透水能を回復させる必要がある。その際においても、緻密層が中間層として支持層によって挟まれた三層構造の中空糸膜は、OUT→IN、IN→O

UTの双方向の濾過に対して、耐閉塞性や逆洗回復性に優れることから、耐目詰まりの観点からも有効である。

【0028】各層は、それぞれ、ポリアミド等の種々の熱可塑性樹脂からなり、中でもポリオレフィンからなるものが好適である。例えば、結晶化度が高く分枝の少ない高密度ポリエチレン、ポリプロピレン特にアイソタクティックポリプロピレン、ポリ4メチル-1-ペンテン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリフッ化ビニリデン等およびこれらの混合物が挙げられる。中でも繊維物への加工性のしやすさを考慮すると、強伸度、柔軟性の面からポリエチレン等の中空糸膜が好ましく用いられる。この際、用いるポリエチレンの密度はJISK6760に示される測定法で0.95 g/cm^3 以上であることが好ましく、0.955 g/cm^3 以上であればより好ましく、さらに好ましくは0.960 g/cm^3 以上である。密度が0.95 g/cm^3 未満では延伸による微細孔の形成が不均一となり好ましくない。ポリプロピレンの場合には0.91 g/cm^3 以上であることが好ましい。また、アイソタクティックポリプロピレンとしてはタクティシティが96%以上のものが好ましい。このような密度、立体規則性を有するものであると、後述する結晶配向度fcを特定範囲内に満足させやすくなる。

【0029】ASTM D-1238によって測定したMI値（メルトインデックス値）は、0.1～50 $\text{g}/10\text{min}$ の範囲が好ましく、0.3～15 $\text{g}/10\text{min}$ の範囲がより好ましい。MI値が0.1 $\text{g}/10\text{min}$ 未満のポリオレフィンはその熔融粘度が高過ぎるため、その賦形が難しく所望とする微多孔質膜を作ることが困難である。また、MI値が50 $\text{g}/10\text{min}$ を超えるポリオレフィンは逆に熔融粘度が低過ぎて安定な賦形を行うことが困難である。MI値としては、JISK6760による測定法で0.05～20.0 $\text{g}/10\text{min}$ の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.1～5.0 $\text{g}/10\text{min}$ の範囲である。MI値が0.05 $\text{g}/10\text{min}$ 未満ではポリマー粘度が非常に高く、熔融紡糸が難しくなるため好ましくない。20.0 $\text{g}/10\text{min}$ を超えると多層体の結晶配向性が不充分となり、均一な微細孔構造を得ることはできない。また、互いに隣接する各層に孔径差を付与する手段としては、密度やMI値の異なるポリオレフィンを複合化することで達成される。

【0030】支持層と、少なくとも緻密層を有する中間層には、紡糸温度、紡糸ドラフトを共通にできることから、同種材料を使用することが望ましいが、必ずしも限られるものではない。使用するポリマーに依存するが、例えば紡糸温度170～270℃、ドラフト比50～4000の条件範囲から最適な条件を選定することができる。熔融紡糸、延伸法によって形成される微細孔は、密度あるいはMI値を調整したポリエチレンを配置することで、本発明の微細孔の孔径がより小さな緻密層が微細孔の孔径がより大きな支持層に挟まれた多層構造を有す

る複合化中空糸膜を得ることができる。以上に述べたポリエチレンの密度あるいはMI値は、重合条件の設定やブレンド等により自由に調整が可能であり、必要に応じて選定することができる。

【0031】最外層、中間層、最内層のいずれも、微細孔が形成され、微細孔は各層の内部ないし各層間で連通して、中空糸膜の一方の表面から他方の表面まで水を濾過しながら透過させる。そのような微細孔としては、スタックドラメラと、そのスタックドラメラと結合したマイクロフィブリルにより形成されたものが望ましい。

【0032】すなわち、熔融紡糸した未延伸糸に延伸処理を施したもので、延伸処理することにより、応力が構造的に弱い非結晶部分に集中し、非晶鎖が選択的に延伸方向に伸張し、スタックドラメラ間に開裂が生じ、同時に、スタックドラメラの一部も剥離し、これらが集合してマイクロフィブリルが形成される。そして、スタックドラメラの中で凝集力の強い部分が、その構造を保持した状態で応力に耐え、図10に示すように、延伸方向に沿った多数のマイクロフィブリル20、20、…と、これが結合しているスタックドラメラの18、18、…の結節部との間にスリット状の微細孔22、22、…が形成される。

【0033】通常、微細孔22の孔径、即ち大きさは、マイクロフィブリル20の長さ（スリット状微細孔長辺の長さ、またはスタックドラメラ間距離に相当する）Lの平均値と、マイクロフィブリル間隔Wの平均値の2つのパラメータによって表現されている。中空糸膜による濾過においては、透過流量は主としてマイクロフィブリルの長さLに依存し、マイクロフィブリルが長いほど、透過流量は多くなる。他方、分画精度は主としてマイクロフィブリル間隔Wに依存し、マイクロフィブリル間隔が狭い方が分画精度を高めることができるものの、實際上、高い膜強度を維持しつつ、高い透過流量と分画精度を単一層で達成することはきわめて困難である。本発明の複合化中空糸膜においては、最外層および最内層として比較的大きな孔径の微細孔の形成された支持層を配置し、膜強度を高く維持させつつ、中間層として比較的小さな孔径の微細孔の形成された緻密層を配置して濾過性能を高めることにより、高い膜強度を維持しつつ、高い透過流量と高い分画精度を共に発揮させるものである。すなわち、本発明においては、緻密層に形成される微細孔についての平均マイクロフィブリル長と平均マイクロフィブリル間隔は、支持層に形成される微細孔についての平均マイクロフィブリル長と平均マイクロフィブリル間隔よりもそれぞれ小さい。

【0034】本発明の複合化中空糸膜においては、延伸処理前と延伸処理後においてその層厚はほとんど変わらないものとして考えることができ、支持層としては、その各層厚は、20～50 μm の範囲内にあることが望ましい。外圧耐久性を確保し、変形を防止するには20 μm

以上あることが望ましく、他方、50 μm よりも厚いと、紡糸後に、冷却に長時間を要することになり、厚さ方向に結晶配向秩序度合いの乱れが生じやすくなり、延伸後においても微細孔の寸法が厚さ方向にわたって不規則になるからである。このように本発明の複合化中空糸膜においては、支持層の厚みが従来からあるものよりも薄いものの、3層以上の多数層構成となっているから、50 μm 以下であっても、複合化中空糸膜として十分な強度を発揮することができる。緻密層の層厚は、支持層の層厚よりも薄いことが望ましく、緻密層の層厚を支持層の層厚よりも薄くすることにより、透過流量を高め、濾過寿命を向上させることができる。そのような緻密層の厚みは、0.5～20 μm であることが好ましく、3～12 μm であることがより好ましい。緻密層の厚みを0.5 μm 未満とすると、緻密層中にピンホール欠陥が発生しやすい傾向にあり、また安定して熔融紡糸することが難しく、他方、緻密層の厚みを20 μm を超えたものとする、中空糸膜の透水量が低下する傾向にある。また、緻密層の膜厚は全膜厚の1/3以下であることが好ましく、これより厚い中空糸膜では高い透水性能が効果的に得られにくくなる。

【0035】支持層において、その平均マイクロフィブリル長は0.5～10 μm が好ましく、平均マイクロフィブリル間隔は0.1～0.6 μm が好ましい。マイクロフィブリル長が0.5 μm 未満であったり、マイクロフィブリル間隔が0.1 μm 未満であると、複合化中空糸膜全体の透過流量が不足してしまう。他方、マイクロフィブリル長が10 μm よりも長いと中空糸膜の延伸後の破断伸度が不足しやすい。また、マイクロフィブリル間隔が0.6 μm よりも広い場合も機械的強度が不足しやすい。緻密層においては、その平均マイクロフィブリル長は0.2～5 μm が好ましく、平均マイクロフィブリル間隔は0.02～0.3 μm が好ましい。マイクロフィブリル長が0.2 μm 未満であったり、マイクロフィブリル間隔が0.02 μm 未満であると、緻密層の濾過抵抗が大きくなり複合化中空糸膜全体の透過流量が不足してしまう。他方、マイクロフィブリル長が5 μm よりも長いと緻密層の機械的強度が不足しやすく、マイクロフィブリル間隔が0.3 μm よりも広いと複合化中空糸膜として分画精度が低下しやすい。複合化中空糸膜の濾過流量向上については、支持層の微細孔マイクロフィブリル長を長くし、緻密層の厚みを薄くすることが効果的である。

【0036】尚、本発明において、そのマイクロフィブリル長、マイクロフィブリル（束）間隔は、例えば次のようにして測定することができる。まず、測定する多孔質膜をその延伸方向に沿って極薄切片として切り出してサンプルとし、透過型電子顕微鏡を用いてこのサンプルを6500倍にして画像処理装置に取り込む。そして、図14に示すように、取り込んだ画像に対して、一定ピッチ（例えば、0.052 μm ）で走査線をn本引く。この

際、各走査線毎に、微細孔22上の線分の長さ、例えば、 a_1 、 a_2 、 a_3 、…を合計する（距離総和）。各走査線においても、同様にして、例えば、 b_1 、 b_2 、 b_3 、…を合計する。このとき、微細孔22上の線分の長さ（マイクロフィブリル長またはマイクロフィブリル（束）間隔）を測定できないもの、例えば微細孔22'については除外してよい。また、各走査線が通過した微細孔22、22、…の数を求める（数総和）。例えば、図7中、1本目の走査線では5個、2本目の走査線では6個、 n 本目の走査線では6個となる。そして、距離総和を数総和で除する（距離総和/数総和）。この測定において、走査線の走査方向が延伸方向に垂直であれば、マイクロフィブリル（束）間隔が求まり、走査線の走査方向と延伸方向が平行であれば、マイクロフィブリル長が求まる。

【0037】中間層としては、緻密層を1層形成するばかりでなく、例えば、図11に示すように、最外層12と最内層14の間に緻密層16を2層形成したり、または、図12に示すように、最外層12と最内層14の間に、緻密層16と、支持層と緻密層の中間の特性を有する層17を形成してもよく、最外層12よりも外側に、最外層12よりも緻密な層を形成しない限り、種々のパターンの4層以上の層構成を採用することができる。

【0038】本発明の複合化中空糸膜は、3層構成もしくは4層以上の構成からなるものであって、濾過機能を最も発揮する緻密層を中間層として位置付けたものである。従来の2層構成の複合化中空糸膜であって、緻密層が最外層に配置されたものであると目詰りし易いが、本発明の複合化中空糸膜であると緻密層が最外層に配置されないで、目詰りしにくい。また、従来の2層構成の複合化中空糸膜であって、緻密層が最内層に配置されたものであると、結晶配向度を所定範囲内に制御することが困難で、緻密層に形成される微細孔寸法が不均一となり（孔径分布が広く）、分画精度が低くなるものであったが、本発明のものであると、緻密層が中間層として配置されていることから、最内層よりも外側に位置するので、紡糸時の緻密層の冷却速度が速くなり、配向度秩序が向上し、結晶配向度が安定化する。その結果、形成される微細孔の孔径が均一になり（孔径分布が狭く）、分画精度が向上する。上述してきたように、3層以上の層数で構成することにより、支持層および緻密層とも、結晶配向秩序度合い及び制御が容易になるので、微細孔制御が可能となり、濾過寿命と分画精度を共に向上させることができる。

【0039】本発明の複合化中空糸膜は、その空孔率が75vol%以上であることが望ましい。空孔率を75vol%以上とすることにより、濾過寿命を長くすることができる。さらに、初期の膜透過流量（透水量）を高めることにより、好ましくは、初期透水量を $1.6\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{KPa})$ 以上とすることにより、濾過寿命をさら

に向上させることができる。初期透過流量（透水量）は、本発明の複合化中空糸膜の構造において、その支持層の微細孔のマイクロフィブリル長をより長くし、緻密層の厚さを薄くすることにより、より向上する。

【0040】上述した複合化中空糸膜は、例えば次のようにして製造される。同心円状に配設された三つ以上の環状吐出口を有する中空糸製造用ダイを用い、結晶性溶融ポリマーを共押出しし、冷却、巻き取って、最内層および最外層と緻密層を含む中間層が積層された構成の複合未延伸中空繊維（未延伸糸）を作製する。この際、互いに隣接する各層に、密度やMI値の異なるポリオレフィンと複合化することで孔径差が付与される。

【0041】紡糸温度としては、ポリオレフィンの融点以上（好ましくは融点より $10 \sim 100^\circ\text{C}$ 高い温度とする）で、吐出物は $10 \sim 40^\circ\text{C}$ の雰囲気中 $0.1 \sim 3\text{ m}/\text{秒}$ なる引取速度で引取り、得られた多層体を、そのままか、またはポリオレフィンの融点以下の温度（好ましくは融点より $5 \sim 50^\circ\text{C}$ 低い温度）で熱処理を行ってスタックドラメラを形成させる。この際、紡糸条件として、支持層用ポリマーおよび緻密層用ポリマーをそれぞれ単独で押出して冷却した場合に、支持層用ポリマーからなる未延伸中空繊維の結晶配向度 f_c が $0.8 \sim 0.99$ 、緻密層用ポリマーからなる未延伸中空繊維の結晶配向度 f_c が $0.2 \sim 0.75$ となるように設定することが望ましい。結晶配向度 f_c が大きいほど、ラメラ結晶集合体の大きさが大きくなり、延伸後のマイクロフィブリル長を長くすることができる。したがって、このような結晶配向度をもつ複合未延伸中空繊維に延伸処理を施すことにより、比較的大きな微細孔を有する支持層と、小さな微細孔を有する緻密層とを備えた複合化中空糸膜とすることができ、高い透水性能と高い分画特性を共に発揮することができる。

【0042】複合未延伸中空繊維を作製した後、延伸処理を施して開孔処理を行ない多孔質構造膜とする。延伸処理は室温での冷延伸と、加熱下での熱延伸の二段延伸、または熱延伸をさらに多段に分割して行なう多段延伸が望ましい。冷延伸処理によって、まず、高配向結晶性未延伸中空糸に結晶構造の破壊が起こり、均一でマイクロクラッキングが生じる。冷延伸は、比較的低い温度で多層体の構造破壊を起こさせてスタックドラメラ間にマイクロクラックを発生させる過程であり、この冷延伸は 0°C ～ポリマーの融点より 50°C 低い温度の範囲で行うのが好ましい。ポリオレフィンとしてポリエチレンを用いた場合、この冷延伸温度は $0 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲である。また、冷延伸倍率としては、 $5 \sim 200\%$ が好ましい。 5% 以下ではマイクロクラックの発生が不十分となり、目的とする孔径が得られにくくなる。また、 200% を超えるとスタックドラメラの変形が起こり、各微多孔質層の開孔率が低下するので好ましくない。

【0043】そして、次いで行う熱延伸は、多層体中に発生させたマイクロラックを拡大し、スタックドラメラ間にマイクロフィブリルを形成して、スリット状の微細孔を有する多孔質膜とする過程である。熱延伸温度としては、ポリオレフィンの融点を超えない範囲で、できるだけ高い温度で行うのがよい。また、熱延伸倍率としては、目的とする孔径により適宜選定すればよいが、50～2000%、好ましくは100～1000%の範囲とするのが工程安定性の点でよい。冷延伸、熱延伸の方法は周知の多孔質化方法を用いればよいが、総延伸倍率

(冷延伸倍率×熱延伸倍率)を5以上とすることが望ましく、6～8倍であればより好ましい。延伸倍率を5倍以上とすることによって膜全体の空孔率を75vol%以上とすることができ、初期透水量、積算透水量を増加できる。また熱延伸の変形速度は、用いるポリマーによって最適条件が異なるが、 $0.01\sim 10\text{min}^{-1}$ の範囲で行うことが好ましい。 0.01min^{-1} より小さい場合、未延伸糸の糸切れが生じ易く、 10min^{-1} よりも大きいと上記空孔率を達成しにくいので不適切である。更に必要に応じて、得られた延伸糸の応力を緩和し、寸法安定性を得るために、この膜を定長下、または少し弛緩させた状態で熱セットを行い、応力緩和を行うことが好ましい。熱セットを効果的に行うためには、熱セット温度は延伸温度以上、融点温度以下であることが好ましい。こうして3層以上の層からなる複合化中空糸膜が得られる。このような溶融紡糸法と延伸開孔法で製造することにより、溶剤や可塑剤を含まず、クリーンで衛生的な膜を得ることができる。

【0044】本発明においては、支持層用溶融ポリマー、緻密層用溶融ポリマーがダイから吐出され、伸長応力下、冷却される過程においては、溶融ポリマー分子鎖の分子運動性低下(溶融粘性の増加)と分子鎖の折り畳み結晶成長(ラメラ結晶の成長)が競合し合う。冷却進行と共にこの二つの現象が平衡に達した状況で複合未延伸中空繊維中の結晶配向度(ラメラ結晶の配向秩序度合い)が決まるものと考えられる。本発明において、等温結晶化時間 τ とは、等温下、分子鎖が球晶へと結晶化し、球晶が成長し、隣接する球晶どうしがぶつかり合い成長がストップする時点を終点としたとき、この終点に至る迄の時間の1/2を云う。

【0045】本発明の複合未延伸中空繊維の結晶構造は、ラメラ結晶が繊維軸方向にスタックした形態であり、等温結晶化時の球晶構造ではないが、この結晶化時間 τ が分子鎖の折り畳み結晶成長の速さを定量化する一つの指標となる。複合未延伸中空繊維におけるラメラ結晶の配向度が大きいほど秩序のあるラメラ結晶集合体の大きさが大きい。本発明ではこのラメラ結晶の大きさが、延伸後のマイクロフィブリル長の大きさに対応することを見出し、上述のラメラ結晶の大きさに関する条件を満たすことにより、延伸後の中空糸において、支持層

のマイクロフィブリル長を緻密層のマイクロフィブリル長よりも長くさせることができる。

【0046】詳細はまだ明らかでないが、伸長応力下での結晶成長過程においては、ラメラ結晶配向度、ラメラ結晶の大きさは、等温結晶化時間 τ が短いポリマーほど大きくなる傾向が見られる。したがって、緻密層用ポリマーの結晶化時間 τ_p が支持層用ポリマーの結晶化時間 τ_s よりも長くなる($\tau_p/\tau_s > 1$)ように各層のポリマーを選定することにより、緻密層におけるラメラ結晶の大きさが支持層のラメラ結晶の大きさよりも小さくなり、よって、緻密層におけるマイクロフィブリルの長さが支持層のマイクロフィブリルの長さよりも短くなり、その結果、緻密層における微細孔は支持層の微細孔よりも小さくなる。したがって、透水性と分画精度を共に向上させることができる。但し、 $\tau_p/\tau_s > 100$ となるほど急速に結晶化するポリマーを支持層に用いると、支持層の厚みを前述のように設定しても厚み方向に配向秩序が乱れる為に、延伸後の微細孔寸法も不均一になりやすく、このようなポリマー選定は不適切である。

【0047】上述した複合化中空糸膜を水濾過処理に用いるため、恒久親水化処理を施し、微細孔表面を親水性高分子で被覆し、水に対して濡れやすくしておくことが望ましい。すなわち、上記複合化中空糸膜のスタックドラメラの結節部とマイクロフィブリルの表面を親水性重合体にて被覆して被覆層を形成しておくことが望ましい。以下、上記製造した親水化処理の施されていない複合化中空糸膜をプレカーサーと称する。

【0048】ここで用いる親水性共重合体は、エチレンを20モル%以上および親水性モノマーを10モル%以上含む共重合体が好ましく、これら共重合体は、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー等いずれのタイプの共重合体であってもよい。共重合体に占めるエチレン含量が20モル%未満では、共重合体はプレカーサーに対して親和性が弱く、プレカーサーを親水性共重合体溶液に浸漬処理しても十分に親水性共重合体を被覆することが困難となり好ましくない。

【0049】この親水性共重合体を重合する際に使用する親水性モノマーとしては、例えばビニルアルコール、(メタ)アクリル酸及びその塩、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、ビニルピロリドン、アクリルアミド等のビニル化合物を挙げることができ、これら親水性モノマーが一種以上含まれていればよいが、特に好ましいモノマーとしてビニルアルコールを挙げることができる。具体的な親水性重合体としてはエチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニルの加水分解物などを用いることができる。また、この親水性共重合体は、エチレン及び親水性モノマー以外の第三成分を一種以上含んでいてもよく、第三成分としては例えば酢酸ビニル、(メ

タ) アクリル酸エステル、ビニルアルコール脂肪酸エステル、ビニルアルコールのフォルマール化物若しくはブランチル化物等を挙げることができる。

【0050】複合化中空糸膜プレカーサーへの親水性共重合体の被覆量はプレカーサー重量換算で3～30重量%の範囲が望ましく、3～15重量%であればより好ましい。親水性共重合体の被覆量が3重量%未満の複合化中空糸膜は水との親和性が乏しく、複合化中空糸膜への通水性が不足し、他方、親水性共重合体の被覆量が30重量%を超えて多くなると共重合体による複合化中空糸膜の孔の閉塞などが起こりやすく、その透水性が低下し易い。複合化中空糸膜に対する親水性共重合体の付着率は、親水化溶液の濃度や脱液処理の条件等を適宜設定することによって調節することができる。

【0051】親水性共重合体の溶剤は、水混和性有機溶剤であることが好ましく、その具体例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これら溶剤は単独でも用い得るが、水との混合物は親水性共重合体に対する溶解性が強いので、より好ましい。また、親水性共重合体を被覆した複合化中空糸膜を乾燥するに際して用いる溶剤の蒸気含有雰囲気への作りやすさ、すなわち、溶剤の蒸気圧の低さ、人体に対する低毒性の点から、沸点100℃未満のアルコール類、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等と水の混合系溶剤を用いることが特に好ましい。水混和性有機溶剤と水との混合割合は、そのプレカーサーへの浸透性を阻害せず、共重合体の溶解を低下させない範囲であればよく、用いられる共重合体の種類によっても異なるが、有機溶剤としてエタノールを用いる場合、エタノール/水の割合は、90/10～30/70 (vol%) の範囲であることが好ましい。

【0052】親水性共重合体溶液の濃度は、0.1～10重量%程度、好ましくは0.5～5重量%の範囲である。濃度が0.1重量%未満の溶液でプレカーサーを処理したものは親水性共重合体の均一な被覆を行うことが難しく、10重量%を超えると溶液粘度が大きくなり過ぎ、この溶液でプレカーサーを処理すると、複合化中空糸膜の微細孔が共重合体で閉塞されてしまう。被覆する方法としては従来から知られている親水性重合体溶液にプレカーサーを浸漬し、引き上げた後、加熱乾燥により溶媒を蒸発乾燥する方法が適用できる。その場合、同じ濃度の共重合体溶液に2回以上浸漬処理を行ってもよく、濃度の異なる溶液に浸漬を2回以上行ってもよい。

【0053】浸漬処理を行う親水性共重合体溶液の温度は、高い程その粘度は低下し、プレカーサーへの溶液の浸透性が向上し好ましいが、安全面からその溶液の沸点以下であることが好ましい。浸漬処理時間は、用いるプレカーサーの膜厚、微細孔径、空孔率により異なるが、

数秒～数分の範囲とするのが好ましい。プレカーサーは親水性重合体溶液に浸漬後、乾燥処理を行う前に有機溶剤の蒸気が3vol%以上含まれ、温度が室温からその溶剤の沸点以下の温度にある雰囲気下に立ち上げ少なくとも30秒以上滞在させセッティング工程を施すことが好ましい。

【0054】この処理工程の目的は、プレカーサーを構成するマイクロフィブリルとスタックドラメラとの結節部の表面に親水性共重合体の被膜を形成することによる微細孔の閉塞を紡糸することにある。また、マイクロフィブリルを結束させてスリット状の微細孔を大孔径化して楕円状の微細孔を作り透水量の増大を図ると共に、処理水との親和性を高めることにある。

【0055】本セッティング工程中での親水性共重合体のプレカーサー表面での被膜形成を防ぐには、プレカーサー表面での急速な乾燥を防ぐ必要があり、そのためには、共重合体溶液のプレカーサー表面での蒸発速度を抑え、かつ、プレカーサー表面が溶剤で濡れている状態に保つことが必要である。この観点から、セッティング工程の雰囲気は水混和性有機溶剤の蒸気が3vol%以上の雰囲気下にするのが好ましい。

【0056】セッティング工程におけるプレカーサーからの溶剤の蒸発速度は極力遅くする方が好ましく、セッティング工程の雰囲気は溶剤の飽和蒸発濃度に近い雰囲気とする方がよい。また、この工程でのプレカーサー面での溶剤の蒸発を遅くするには、セッティング温度を低温にする方がよいが、余り低すぎるとセッティング工程での脱溶剤が進まないという現象が起こり好ましくない。従って、該雰囲気の温度は室温以上、水混和性溶剤の沸点以下とすることが好ましい。

【0057】浸漬後のプレカーサーは浸漬浴より該雰囲気中に立ち上げるが、立ち上げる角度は45°～90°の範囲とするのが好ましい。立ち上げることによりプレカーサーに付着した共重合体溶液の一部が自重によってプレカーサーより脱液される。その脱液量は、プレカーサーの浴面からの立ち上げる速度、浸漬溶液の粘度、プレカーサーの浴面からの立ち上げる高さ等により異なる。このセッティング工程での脱液効果を高めるための補助手段として、ガイド、スリット等によりプレカーサー表面にある溶液の拭き取りを併用してもよい。

【0058】このセッティング時間は、少なくとも30秒が好ましく、この間に溶剤のプレカーサーからの蒸発に伴う共重合体溶液の濃縮と膜のマイクロフィブリルとスタックドラメラ表面でのマイグレーションによる均一化が行われる。特に、プレカーサーを連続的に親水性共重合体溶液にて処理する場合、このセッティング時間は、少なくとも30秒以上が必要である。30秒未満のセッティングでは溶剤の蒸発に伴う濃縮が不十分であって、過剰の溶液がプレカーサーに付着した状態で乾燥を行うことになり、親水性共重合体により微細孔の閉塞が発現

し、併せて、共重合体の膜構造内での均一付着化が不十分となり、透水性能、分画性能の良好な複合化中空糸膜が得られにくい。

【0059】なお、蒸気セッティング時間を30秒としたときの溶剤のプレカーサーからの蒸発量は、用いた親水性共重合体溶液の15～30%程度であることが好ましい。セッティング工程でのプレカーサーからの溶剤の蒸発量をコントロールする方法としては、セッティング雰囲気温度、該雰囲気中に空気や不活性ガス等の気体を送風する方法等を挙げることができる。

【0060】乾燥工程とは、延伸法によって得られた無数のスリット状の微細孔を形成するマイクロフィブリルを親水性共重合体で被覆収束し、楕円状の微細孔へ構造変化させ、孔径を拡大して固定する重要な工程である。また、乾燥と同時に中空糸膜の収縮が発生するため、その収縮分を加味し、乾燥工程前の糸の供給速度を乾燥後の巻取速度よりも高め、膜の特性に応じ、中空糸膜を十分に収縮させながら親水化処理することで、孔径拡大とともに高透水性能化することができる。

【0061】巻取速度に対する乾燥前の供給速度が中空糸膜の収縮に対し早い場合は、乾燥前に糸たるみが発生し、工程安定性が低下する。逆に、中空糸膜の収縮分を加味せず供給速度が巻取速度と等しい場合は、乾燥工程で糸の収縮に対し糸が引っ張られ高張力下で処理されるため、スリット状微細孔のまま楕円状に孔径拡大されずに処理され、十分な透水性能を得ることができない。そこで、処理する中空糸膜の収縮の程度に応じ、乾燥前後の供給及び巻取速度を調整することが好ましい。

【0062】セッティングを終了したプレカーサーの乾燥処理は、真空乾燥、熱風乾燥等公知の乾燥方法によればよい。乾燥温度は複合化中空糸膜が熱によって変形を受けない温度であればよい。例えばポリエチレン製複合化中空糸膜の場合には120℃以下の温度で乾燥するのが好ましく、40～70℃の温度で乾燥することが特に好ましい。乾燥時間は、微細孔の孔径、膜厚、処理速度等により異なるが、1分から10分程度で、中空糸膜が十分乾燥していればよい。こうした親水化処理が行なわれることにより、図13に示すように、マイクロフィブリルは複数本づつ結束してマイクロフィブリル束21になり、微細孔22はスリット状から楕円状となる。

【0063】この親水化処理を施した複合化中空糸膜においては、緻密層における微細孔の大きさに関し、マイクロフィブリル束間の平均距離Daが0.2～0.5μmであることが好ましく、0.3～0.4μmであることがより好ましい。マイクロフィブリル束間の平均距離Daが0.2μm以上とした中空糸膜では特に透水量が大きく、また、Daが0.5μm以下の中空糸膜では微粒子の阻止能力が良好、つまり高分画な膜となっている。同様に、支持層における微細孔の大きさに関し、マイクロフィブリル束間の平均距離Dbは0.2～1μmであることが好まし

く、0.4～0.5μmであることが好ましい。Dbが0.2μm未満なる微細孔からなる支持層を有する中空糸膜では水透過速度が低下する傾向にあり、他方、Dbが1μmを超える場合、中空糸膜の機械的強度が低下する傾向にある。また、支持層中におけるマイクロフィブリル長Mは、0.4～4.0μmであることが好ましく、0.7～2.0μmであることがより好ましい。マイクロフィブリル長Mが0.4μm未満の微細孔をもつ支持層を有する中空糸膜では水透過速度が低下する傾向にあり、マイクロフィブリル長Mが4.0μmを超える場合、中空糸膜の機械的強度が低下する傾向にある。

【0064】この複合化中空糸膜では、緻密層のマイクロフィブリル束間隔Daと支持層のマイクロフィブリル束間隔Dbの比が $1.3 \leq Db/Da \leq 4.0$ となることが好ましい。Db/Daを1.3以上とすることで、分画精度と透水量をより高めることができ、耐目詰まり性が向上する。他方、Db/Daが4.0を超えると互いに隣接するポリオレフィンの物性差が拡大するので、紡糸あるいは延伸安定性が低下する傾向にある。また、複合化中空糸膜において、バブルポイント法により求めた膜の最大孔径が0.05～1.0μmの範囲にあることが好ましい。最大孔径が0.05μm未満の中空糸膜では水透過速度が低下する傾向にあり、1.0μmを超える場合、機械的強度が低下する。

【0065】本発明の複合化中空糸膜であると、粒子直径0.05～0.3μmのポリスチレンラテックス標準粒子についての阻止率（即ち、分画精度）を90%以上とすることができる。

【0066】本発明の中空糸膜モジュールは、特に加圧濾過により高流量処理が必要で、かつ逆洗再生を行い高寿命を必要とするような用途に適しており、具体的な利用分野としては、浄水場におけるクリプトスポリジウム対策としての浄水処理の高次処理、河川水湖沼水の濾過、工業用水の濾過、下排水の固液分離、排水処理、海水の淡水化の前処理等の汚濁性の高い液体を濾過する用途が挙げられる。

【0067】

【実施例】〔中空糸膜1〕同心円状に配置された三つの環状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて内側と外側の吐出口から、密度0.966g/cm³、MI値1.35g/10minの高密度ポリエチレン（「サンテックHD-B161」旭化成工業（株）製）を、中間の吐出口から密度0.960g/cm³、MI値0.9g/10minの高密度ポリエチレン（「ニポロンハード5110」東ソー（株）製）を吐出させ、三層構造のポリエチレン中空糸を溶解紡糸した。このとき、吐出温度は170℃で、内層側吐出量3.2cc/min、外層側吐出量3.2cc/min、中間層側吐出量0.65cc/min、内層と中間層と外層の吐出量比4.9/1/4.9、吐出線速度6.1cm/min、ドラフト比979とな

るように吐出させた。更にノズルから吐出させた糸に温度21℃、風速1m/秒の冷却風を糸の周囲に均一にあてながら巻取速度60m/minにて巻き取り、ポリエチレン多層体を得た。

【0068】得られたポリエチレン多層体を115℃に加熱した空气中で定長のまま16時間熱処理を行った。さらに、この多層体を30℃に保たれたローラー間で60%冷延伸し、引き続いて111℃の加熱炉中で総延伸量が550%になるように熱延伸を行った。このとき、熱変形速度は1.3/minとした。さらに120℃の加熱炉中で定長のまま、熱セットを行い、複合化中空糸膜プレカーサーを得た。次に、エチレン含有量32mol%のエチレンービニルアルコール共重合体（「ソアノールDC3203」日本合成化学（株）製）を70℃のエタノール/水混合溶液（混合比60/40vol%）に1.0重量%溶解した親水性共重合体溶液を調製した。この

$$\frac{\text{親水化処理後の乾燥重量} - \text{中空糸膜プレカーサーの乾燥重量}}{\text{中空糸膜プレカーサーの乾燥重量}} \times 100$$

得られた複合化中空糸膜（三層複合膜〔緻密層中間層〕）の膜特性を表1に示した。

【0070】〔中空糸膜2〕同心円状に配置された二つの環状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて内側の吐出口から、密度0.960g/cm³、MI値0.9g/10minの高密度ポリエチレン（「ニポロンハード5110」東ソー（株）製）を、外側の吐出口から密度0.966g/cm³、MI値1.35g/10minの高密度ポリエチレン（「サンテックHD-B161」旭化成工業（株）製）を吐出させ、二層構造のポリエチレン中空糸を熔融紡糸した。このとき、吐出温度は170℃で、内層側吐出量1.3cc/min、外層側吐出量10.1cc/min、内層と外層の吐出量比1/7.7、吐出線速度14.3cm/min、ドラフト比714となるように吐出させた。更にノズルから吐出させた糸に温度21℃、風速1m/秒の冷却風を糸の周囲に均一にあてながら巻取速度102m/minにて巻き取り、ポリエチレン多層体を得た。

【0071】得られたポリエチレン多層体を115℃に加熱した空气中で定長のまま16時間熱処理を行った。さらに、この多層体を30℃に保たれたローラー間で60%冷延伸し、引き続いて111℃の加熱炉中で総延伸量が600%になるように熱延伸を行った。このとき、熱変形速度は1.1/minとした。さらに120℃の加熱炉中で定長のまま、熱セットを行い、複合化中空糸膜プレカーサーを得た。次に、エチレン含有量32mol%のエチレンービニルアルコール共重合体（「ソアノールDC3203」日本合成化学（株）製）を70℃のエタノール/水混合溶液（混合比60/40vol%）に1.0重量%溶解した親水性共重合体溶液を調製した。この親水性共重合体溶液中に上記の複合化中空糸膜プレカー

親水性共重合体溶液中に上記の複合化中空糸膜プレカーサーを500秒間浸漬した後、プレカーサーを引き上げ、ガイドにより表面に過剰に付着した親水化剤溶液の一部を絞り落とした。

【0069】引き続き、エタノール蒸気濃度40vol%、60℃の雰囲気中に立上げ角度90°で立上げ、500秒間滞在させてプレカーサーの微細孔内表面に親水化剤を均一付着させた後、70℃の熱風にて10%オーバーフィードさせながら溶媒を乾燥した。尚、雰囲気中のエタノール濃度は、ガス検知管（「ガステック検知管」ガステック株式会社製）を用いて測定した。得られた親水化された複合化中空糸膜におけるそのプレカーサーに対するエチレンービニルアルコール共重合体の被覆量は10.9重量%であった。尚、親水性共重合体の被覆量は下記式に従って算出した。

【数1】

サーを500秒間浸漬した後、プレカーサーを引き上げ、ガイドにより表面に過剰に付着した親水化剤溶液の一部を絞り落とした。

【0072】引き続き、エタノール蒸気濃度40vol%、60℃の雰囲気中に立上げ角度90°で立上げ、500秒間滞在させてプレカーサーの微細孔内表面に親水化剤を均一付着させた後、70℃の熱風にて10%オーバーフィードさせながら溶媒を乾燥した。得られた親水化された複合化中空糸膜におけるプレカーサーに対するエチレンービニルアルコール共重合体の被覆量は10.5重量%であった。得られた複合化中空糸膜（緻密層内層複合膜）の膜特性を表1に示した。

【0073】〔中空糸膜3〕一つの環状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて上記中空糸膜1での中間層に用いたポリマーを吐出量6.4cc/minで吐出し熔融紡糸した。その時の吐出温度は170℃であり、60m/minの巻取速度で巻取った。得られた未延伸中空糸を中空糸膜1と同じ条件にて熱処理、延伸処理、親水化処理を行った。得られた親水化された複合化中空糸膜のプレカーサーに対するエチレンービニルアルコール共重合体の被覆量は8.0重量%であった。得られた中空糸膜（均一膜）の膜特性を表1に示した。

【0074】尚、表1中、膜の空孔率は、カルロエルバ社製水銀ポロシメーター221型を用いて測定した。膜の透水量は、有効膜面積70~90cm²のミニモジュールを作成し、差圧98kPaで水温25℃のイオン交換水を濾過し、そのときの透水量を測定した。分画粒子径は、膜面積が約50cm²の中空糸膜のモジュールで、0.1wt%の界面活性剤（ポリエチレングリコール-p-イソオクチルフェニルエーテル）の所定粒子径の単一分散粒子径のポリスチレンラテックス粒子を濾過

し、濾液のラテックス粒子の濃度を分光光度計（「U-3400」日立製）により320nmの波長で測定し、

捕捉率90%における粒子径を求めた。

【表1】

| | 外径 (μm) | 膜厚(μm) | | 空孔率 (%) | 透水量 (※1) | 分画粒子径 (μm) |
|--------------------|-------------------------|---------------------|--------|------------|-------------|----------------------------|
| | | 全膜厚 | 緻密層の膜厚 | | | |
| 中空糸膜1 (緻密層中間層膜) | 395 | 70 | 10 | 77 | 33.7 | 0.230 |
| 中空糸膜2 (緻密層内層膜) | 388 | 68 | 11 | 77 | 30.6 | 0.230 |
| 中空糸膜3 (均 膜) | 410 | 70 | | 69 | 25.1 | 0.230 |

(※1: $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kPa}$ at 25°C)

【0075】上記中空糸膜1～3を用いてそれぞれ中空糸膜編地に加工し、シート状に配列し、その両端開口部をウレタン樹脂製のポッティング材（固定部材）を使用し、図4に示した中空糸膜モジュール80を製造した。尚、中空糸膜製編織物32は、有効長約1.2m、有効面積が約 15m^2 であった。これらの中空糸膜モジュールを用いて、乾燥酵母濃度200ppmの懸濁溶液を、加圧濾過、逆洗浄、エアースクラビング洗浄、排液を60分サイクルにて繰り返し、定流量濾過にて、 $\text{LV} = 0.1\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ （単位面積1時間当たりの流量）の条件にて、OUT→INの全量濾過で通水濾過試験を実施した。この際の初期および7日後の濾過圧力（膜間差圧）を測定し、その結果を表2に示した。

【0076】

【表2】

| | 中空糸膜 | 膜間差圧(kPa) | |
|------|-------|-----------|-----|
| | | 初期 | 7日後 |
| 実施例 | 中空糸膜1 | 23 | 45 |
| 比較例1 | 中空糸膜2 | 25 | 50 |
| 比較例2 | 中空糸膜3 | 30 | 70 |

表2から、本実施例の中空糸膜モジュールであると、膜間差圧が小さく、かつ、その使用による上昇も小さく、OUT→IN濾過では緻密層が最内層に位置するよりも緻密層部の膜外表面の膜面積を稼ぐことができ、フラックス（濾過流量）アップが可能で、同分画性能の同膜面積の均一膜はもとより緻密層内層化複合中空糸膜のモジュールに対しても、耐目詰まり性の優れた長寿命、耐久性を維持しつつ、更なる透水量の増加を図ることができた。

【0077】

【発明の効果】本発明の中空糸膜モジュールであると、定流量濾過においては、処理圧力が低く、逆洗回復性も優れることから、安定した長期安定運転が可能であり、長期に渡ってより高い濾過効率を維持することができ

る。また、高汚濁性水の加圧濾過において、高透水量で使用しても、中空糸膜の固着一体化が生じにくく、透水量の経時的低下が少ないというこの平型タイプの形態を有する中空糸膜モジュールの特性が維持できる。また、同じ分画性能を持つ従来の中空糸膜を使用した場合と比較し、細菌の完全除去等の目的とする高い分画性能を保ちながら、より高い濾過流量を得ることができるので、使用膜量を低減することができ、その結果、モジュールのコンパクト化も図ることができる。

【0078】また、OUT→IN、IN→OUTの両方向からの通水に対しても、耐目詰まり性に優れる。また、中空糸膜の支持層の各層厚が、 $20 \sim 50\mu\text{m}$ で、緻密層の層厚が支持層の層厚よりも薄いものであれば、外圧耐久性が高く、変形しにくく、かつ、微細孔の分画精度が高い上に、透過流量が高く、濾過寿命が長い。また、その複合化中空糸膜の空孔率が75vol%以上であることにより濾過寿命がより長くなる。さらに、特定量の親水性共重合体からなる被覆層が形成されていることにより、水との親和性が高くなり、透水性が向上する。さらに、複合化中空糸膜における、緻密層のマイクロフィブリル束間隔Daと支持層のマイクロフィブリル束間隔Dbの比が特定の関係にあることにより、分画精度と透水量をより高めることができ、耐目詰まり性が向上し、かつ、安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 中空糸膜モジュールの一例を示す側断面図である。

【図2】 中空糸膜モジュールの一例を示す側断面図である。

【図3】 中空糸膜モジュールの一例を示す側断面図である。

【図4】 中空糸膜モジュールの一例を示す部分透視側面図である。

【図5】 エレメントの一例を示す斜視図である。

【図6】 中空糸膜編地（織物）を示す平面図である。

【図7】 気体分散体の一例を示す斜視図である。

【図8】 気体分散体の一例を示す斜視図である。

【図9】 複合化中空糸膜の一例を示す部分斜視図である。

【図10】 複合化中空糸膜を構成する層の拡大平面図である。

【図11】 層構成の一例を説明するための側断面図である。

【図12】 層構成の一例を説明するための側断面図である。

【図13】 親水化処理された複合化中空糸膜を構成する層の拡大平面図である。

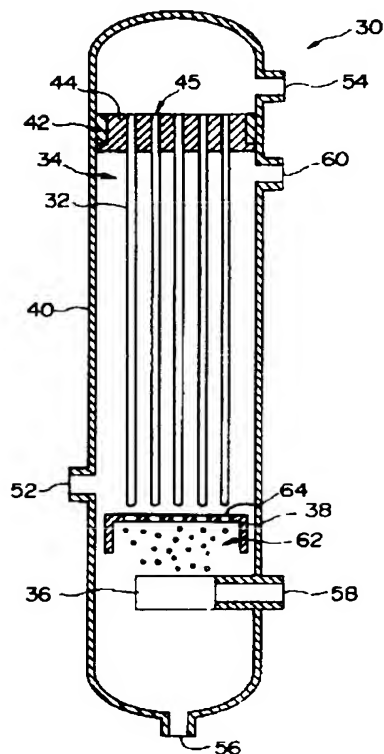
【図14】 微細孔の平均孔径の測定方法を示す平面図である。

【符号の説明】

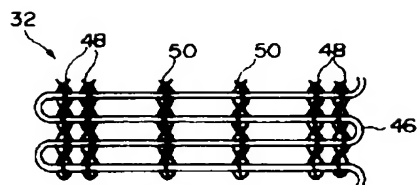
10 複合化中空糸膜
12 最外層
14 最内層
16 緻密層

18 スタックドラメラ
20 ミクロフィブリル
21 ミクロフィブリル束
22 微細孔
30 中空糸膜モジュール
32 編織物
34 エレメント
36 給気部材
37 給気部材
38 気体分散体
39 気体分散体
40 収容体
42 支持部材
44 固定部材
68 中空糸膜モジュール
70 エレメント
80 中空糸膜モジュール

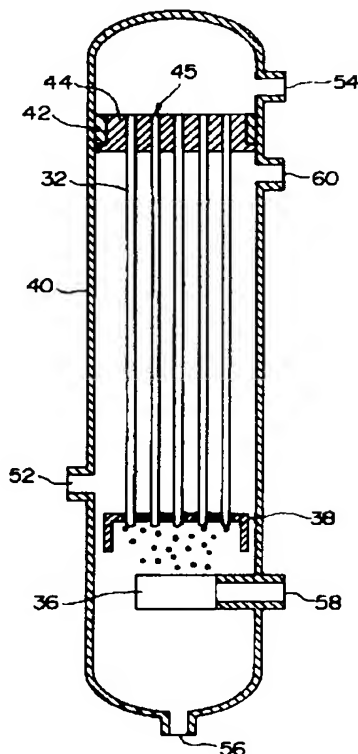
【図1】



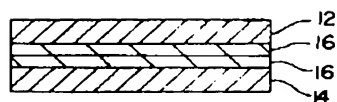
【図6】



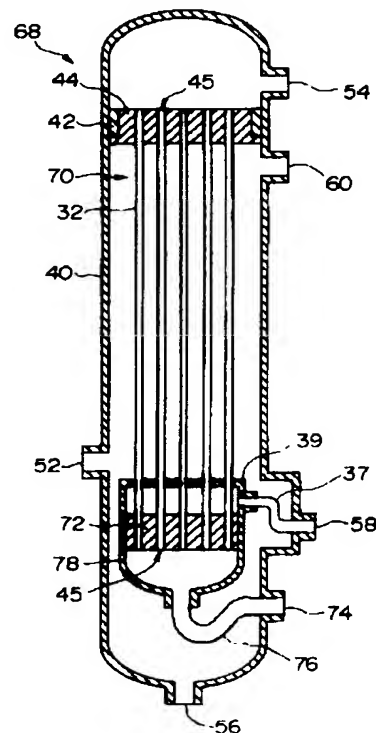
【図2】



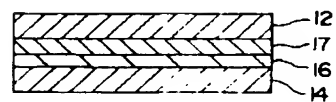
【図11】



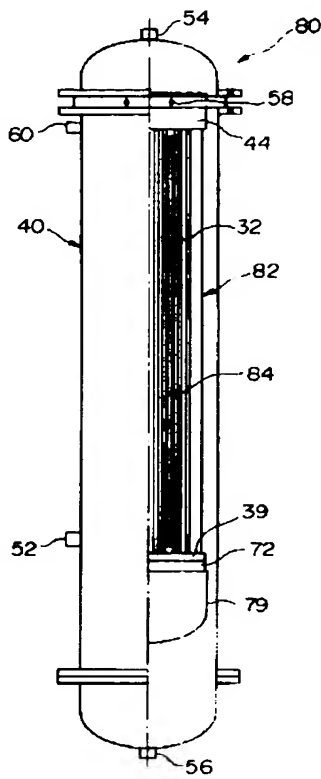
【図3】



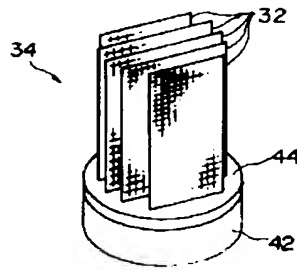
【図12】



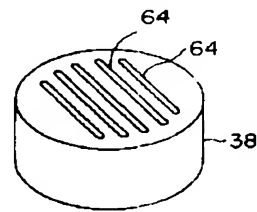
【図4】



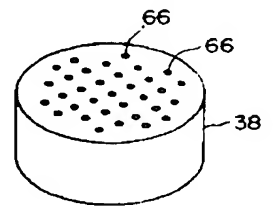
【図5】



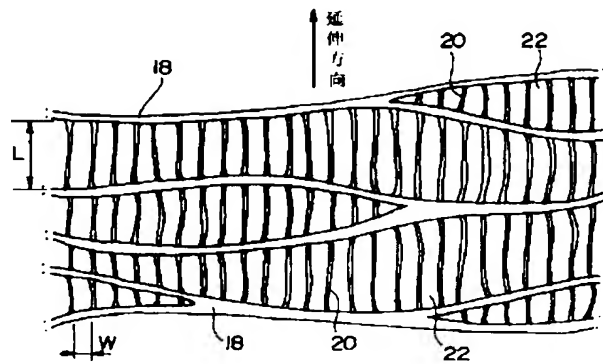
【図7】



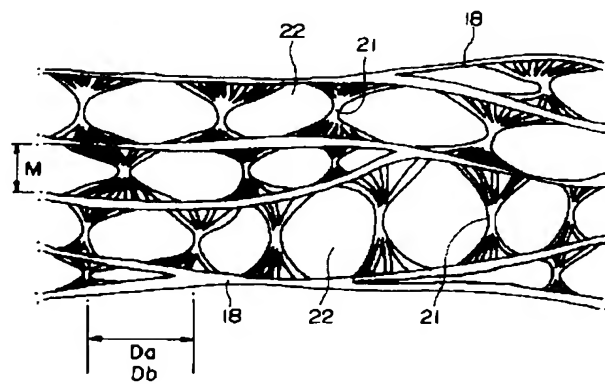
【図8】



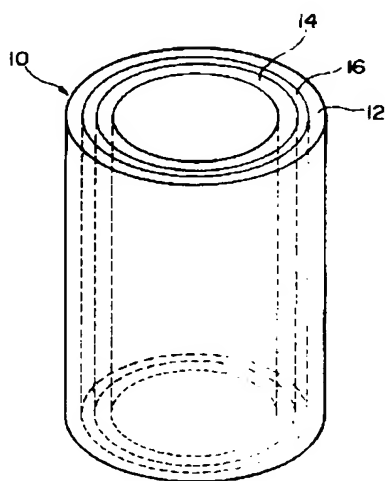
【図10】



【図13】



【図9】



【図14】

